

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-126744

(43)Date of publication of application : 11.05.2001

(51)Int.Cl.

H01M 8/02

C01B 31/04

C08K 3/04

C08L 81/02

H01B 1/04

(21)Application number : 11-306852

(71)Applicant : OSAKA GAS CO LTD

(22)Date of filing : 28.10.1999

(72)Inventor : SAKAMOTO ARATA
OKAZAKI HIROYUKI
TAJIRI HIROYUKI
NAKAGAWA YOSHITERU

(54) SEPARATOR FOR FUEL CELL AND FABRICATING METHOD THEREFOR

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a separator for fuel cell, which has high conductivity, thermal conductivity, mechanical strength, and accuracy in size of slot by means of molding, without being subjected to carbonization, graphitization and cutting process.

SOLUTION: A separator for fuel cell is provided by molding (e.g., injection molding, compression molding, stamping molding, etc.), out of a resin composition which includes conductive particles having conductive coarse particles (such as graphite coarse particles) of 40-120 μm average particle diameter (D 50%), and a non-carbonaceous thermoplastic resin (such as polyphenylene sulfide resin), without being subjected to carbonization and graphitization. The conductive particles can be made by mixing the coarse particles with fine particles, having small average particle diameter (such as spherical graphite and thin leaf type natural graphite particles of about 5-30 μm) at the former/the latter rate of 100/0-40/60 (in weight ratio). The mixing ratio of the thermoplastic resin and the conductive particle is about 5/95-50/50 (in weight ratio).

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-126744

(P2001-126744A)

(43) 公開日 平成13年5月11日 (2001.5.11)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコ-ト*(参考)
H 0 1 M 8/02		H 0 1 M 8/02	B 4 G 0 4 6
C 0 1 B 31/04	1 0 1	C 0 1 B 31/04	1 0 1 B 4 J 0 0 2
C 0 8 K 3/04		C 0 8 K 3/04	5 G 3 0 1
C 0 8 L 81/02		C 0 8 L 81/02	5 H 0 2 6
H 0 1 B 1/04		H 0 1 B 1/04	
審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 9 頁)			

(21) 出願番号 特願平11-306852

(22) 出願日 平成11年10月28日 (1999. 10. 28)

(71) 出願人 000000284

大阪瓦斯株式会社

大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号

(72) 発明者 坂本 新

大阪市中央区平野町四丁目1番2号 大阪

瓦斯株式会社内

(72) 発明者 岡崎 博行

大阪市中央区平野町四丁目1番2号 大阪

瓦斯株式会社内

(74) 代理人 100090686

弁理士 鍛田 充生

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 燃料電池用セバレータおよびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 炭化及び黒鉛化工程並びに切削工程を経ることなく、成形・賦型により、導電性、熱伝導性、機械強度、溝の寸法精度の高い燃料電池用セバレータを得る。

【解決手段】 平均粒子径 (D50%) 40~120 μ m の導電性粗粒子 (黒鉛粗粒子など) を含む導電性粒子と、非炭素質熱可塑性樹脂 (ポリフェニレンスルフィド系樹脂など) とを含む樹脂組成物を成形 (射出成形、圧縮成形やスタンピング成形など) し、炭化及び黒鉛化することなく、燃料電池用セバレータを得る。前記導電性粒子は、前記粗粒子と、平均粒子径の小さな細粒子 (5~30 μ m 程度の球状黒鉛、薄片状天然黒鉛粒子など) とを、前者/後者=100/0~40/60 (重量比) の割合で組み合わせて使用できる。熱可塑性樹脂と導電性粒子との割合は、前者/後者=5/95~50/50 (重量比) 程度である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 黒鉛粒子と非炭素質熱可塑性樹脂とで構成された燃料電池用セバレータであって、前記黒鉛粒子が、少なくとも平均粒子径（D50%）40～120 μ mの黒鉛粗粒子を含む燃料電池用セバレータ。

【請求項2】 黒鉛粗粒子が非球形の無定形粒子である請求項1記載の燃料電池用セバレータ。

【請求項3】 黒鉛粗粒子の粒度分布の均斉度（D80%/D20%）が5.0以下である請求項1記載の燃料電池用セバレータ。

【請求項4】 黒鉛粒子が、平均粒子径（D50%）40～120 μ mの黒鉛粗粒子と、この黒鉛粗粒子よりも平均粒子径の小さな黒鉛細粒子とを、前者/後者=100/0～40/60（重量比）の割合で含む請求項1記載の燃料電池用セバレータ。

【請求項5】 黒鉛粗粒子の平均粒子径をD1とすると、黒鉛細粒子の平均粒子径（D50%）D2が、D2=D1 \times 0.05～D1 \times 0.5である請求項4記載の燃料電池用セバレータ。

【請求項6】 黒鉛細粒子が、球状黒鉛および薄片状天然黒鉛粒子から選択された少なくとも一種である請求項4又は5記載の燃料電池用セバレータ。

【請求項7】 非炭素質熱可塑性樹脂と黒鉛粒子との割合が、前者/後者=5/95～50/50（重量比）である請求項1記載の燃料電池用セバレータ。

【請求項8】 熱可塑性樹脂がポリフェニレンスルフィド系樹脂である請求項1記載の燃料電池用セバレータ。

【請求項9】 さらに炭素繊維を含む請求項1～8のいずれかの項に記載の燃料電池用セバレータ。

【請求項10】 導電性粒子と非炭素質熱可塑性樹脂とで構成されたプレートであって、導電性粒子が、平均粒子径（D50%）40～120 μ mの粗粒子40～100重量%と、この粗粒子の粒子間に充填可能な微粒子0～60重量%とで構成され、かつ前記導電性粒子と前記非炭素質樹脂との割合が、前者/後者=95/5～75/25（重量比）である導電性プレート。

【請求項11】 請求項1記載の黒鉛粒子と非炭素質熱可塑性樹脂とを含む組成物を成形し、請求項1～9のいずれかの項に記載の燃料電池用セバレータを製造する方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、燃料電池（特に固体高分子型燃料電池、PEFCと称する）におけるセバレータおよびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】燃料電池、例えば、固体高分子型燃料電池は、固体高分子膜（デュボン社のナフィオン膜やダウケミカル社のダウ膜など）を電解質膜として用い、この電解質膜の両側に、厚み0.1～0.3mm程度のポーラスな

黒鉛質ペーパーを設け、このペーパーの表面に電極触媒として白金合金触媒を担持させている。また、前記黒鉛質ペーパーの外側には、ガス流路である溝が形成された厚み1～3mm程度の多孔質黒鉛板と、厚み0.5mm程度の緻密質炭素板である平板セバレータとを順次配設してセルを構成したり、ガス流路である溝が形成された厚み1～3mm程度の緻密質炭素板であるセバレータを配設してセルを構成している。

【0003】前記平板セバレータには、酸素、水素に対するガス不透過性、電気導電性、熱伝導性、機械強度、耐酸性などが要求される。また、溝付きセバレータには、平板セバレータに対する要求性能に加えて、ガス流路の寸法精度が高いことが要求される。

【0004】このようなセバレータとしては、フェノール樹脂等の樹脂単独及び炭素粉末との混練物を平板に成形した後、非酸化性雰囲気中で炭化又は黒鉛化処理することにより全体が炭素質又は黒鉛質の平板を形成し、さらに切削加工により、平板の表面に溝を形成することにより製造されている。また、フェノール樹脂に代えて、炭化収率の高い石油又は石炭系ピッチをバインダーとして用いて同様に製造されている。

【0005】しかし、セバレータにはガス不透過性に加え、厚み方向の高い導電性（例えば、 $10^{-1} \sim 10^{-3} \Omega \text{cm}$ 程度の導電性）が要求される。そのため、前述のように、フェノール樹脂やピッチと黒鉛粉末の成形板を炭化することにより、フェノール樹脂やピッチの導電性の低さを解消する必要がある。すなわち、セバレータの製造には炭化工程が必要であり、未焼成（すなわち非炭素質）の樹脂を含む成形体では、とうてい燃料電池セバレータに必要な導電性には達し得ない。

【0006】そこで、常法としては、成形板を不活性雰囲気中で焼成、炭化させ、更に2000℃以上の温度で熱処理することにより黒鉛化処理を施し、全体が炭素質の板を得ている。

【0007】しかし、この工程は、重縮合反応を伴う炭化後の板の反りや割れなどにより歩留まりが低下することと、平板セバレータおよび溝付きセバレータのいずれも切削加工が必要なことなどの理由から、非常にコスト高となる。さらに、炭化工程により、ガスに対する不透過性が損なわれるため、更に樹脂を含浸することが必要となる。

【0008】WO99/49530号には、非炭素質樹脂と導電剤とを含む樹脂組成物を射出成形又は圧縮成形し、燃料電池用セバレータを製造することが開示されている。この文献には、フェノール樹脂と黒鉛粉末との前記混合樹脂組成物を金型に入れて加熱加圧により圧縮成形することが開示されている。しかし、この方法では、樹脂組成物中の樹脂含有量が少ないため、樹脂が偏析しやすい。そのためか、高い電気伝導性及び熱伝導性と機械的強度とのバランスが崩れ、いずれか一方の特性が低

下する場合がある。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、炭化工程を必要とすることなく、ガス不透透性、電気導電性、熱伝導性、機械強度、耐酸性などの諸特性に優れた燃料電池用セバレータ(特に固体高分子型燃料電池用セバレータ)およびその製造方法を提供することにある。

【0010】本発明の他の目的は、炭化・黒鉛化工程および切削工程を経ることなく、成形・賦型工程を経るだけで、高い導電性、熱伝導性などの特性に加えて、寸法精度の高い溝(ガス流路)を形成できる燃料電池用セバレータ(特に固体高分子型燃料電池用セバレータ)の製造方法を提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記目的を達成するため鋭意検討の結果、非炭素質の熱可塑性樹脂と特定の黒鉛粒子とを組み合わせた組成物で平板を成形すると、炭化・黒鉛化工程および切削工程を経ることなく、性能の高いセバレータが得られることを見だし、本発明を完成した。

【0012】すなわち、本発明の特色は、導電性粒子(黒鉛粒子など)と非炭素質熱可塑性樹脂とで構成された燃料電池用セバレータ(又は導電性プレート)であって、導電性粒子を、少なくとも平均粒子径(D50%)40~120 μ mの粗粒子(黒鉛粗粒子など)で構成する点にある。導電性粗粒子(黒鉛粗粒子など)は、通常、非球形の無定形粒子であり、粗粒子の粒度分布の均斉度(D80%/D20%)は、通常、5.0以下である。導電性粒子は、前記粗粒子(黒鉛粗粒子など)と、この粗粒子よりも平均粒子径が小さく、前記粗粒子の粒子間の空隙に充填可能な細粒子(黒鉛細粒子など)とを組み合わせ構成してもよく、前記粗粒子と細粒子との割合は、例えば、前者/後者=40/60~100/0(重量比)程度である。熱可塑性樹脂には、ポリフェニレンスルフィド系樹脂などが含まれ、前記非炭素質樹脂と前記導電性粒子との割合は、例えば、前者/後者=5/95~50/50(重量比)程度の範囲から選択できる。より具体的には、本発明の燃料電池用セバレータ(又は導電性プレート)は、少なくとも平均粒子径(D50%)40~120 μ mの黒鉛粗粒子と、非炭素質熱可塑性樹脂とを必須成分とする組成物、必要によりさらに前記黒鉛粗粒子よりも平均粒子径が小さく、黒鉛粗粒子間を充填可能な黒鉛細粒子を含む組成物で形成されていることを特色とする。前記セバレータ又はプレートは、前記組成物を成形することにより製造できる。

【0013】なお、本明細書において、「黒鉛粒子」とは黒鉛質又は炭素質粒子を意味し、高い導電性を有する限り黒鉛構造を有する必要はないが、高い結晶性の黒鉛構造を有するのが好ましい。また、「非炭素質熱可塑性樹脂」には、例えば、700℃以下(特に500℃以

下)の温度で熱処理された非炭素質樹脂又は成形履歴を受けた非炭素質樹脂が含まれ、500℃(特に700℃)を越える温度で焼成した炭化又は黒鉛化樹脂は含まれない。

【0014】粉体粒子群の粒度分布は、レーザー光回折法によって容易に測定でき、得られる累積粒度分布曲線より累積度20%、50%、80%点での粒子径を得ることができる。ここで、累積度50%の粒径を記号D50%で表し、平均粒子径と称す。また、粒度分布の広がり、累積度20%粒度(D20%)と、累積度80%粒度(D80%)との比で表すことができ、前記比(D80%/D20%)を均斉度と呼ぶ。この均斉度の数値が大きいと、大粒径から小粒径までさまざまな粒子からなるブロードな粒度特性であることを示し、この数値が小さいと、粒径が揃った粒度特性であることを示す。

【0015】なお、燃料電池用セバレータは高い導電性を示す。そのため、「燃料電池用セバレータ」を、「導電性プレート」と同義に用いるとともに、燃料電池用セバレータ及び導電性プレートを単にプレート又はセバレータと称する場合がある。

【0016】

【発明の実施の形態】本発明のプレート又はセバレータ(特に固体高分子型燃料電池用セバレータなど)は、炭化又は黒鉛化工程を経ることなく、非炭素質の樹脂を含むにも拘わらず、厚み方向の体積抵抗が小さく、曲げ強度が高いという特色がある。プレート又はセバレータの厚さ方向の体積抵抗は、0.001~0.15 Ω cm、好ましくは0.001~0.1 Ω cm、さらに好ましくは0.001~0.08 Ω cm程度であり、通常、0.001~0.05 Ω cm、好ましくは0.001~0.03 Ω cm(例えば、0.001~0.025 Ω cm)程度である。セバレータの厚み方向の熱伝導率は2~60W/mK(例えば、3~60W/mK)、好ましくは5~60W/mK、さらに好ましくは10~60W/mK程度であってもよい。

【0017】セバレータの見掛け密度(嵩密度)は、

1.1~2.2g/cm³程度の範囲から選択でき、例えば、1.7~2.1g/cm³、好ましくは1.8~2.1g/cm³(例えば、1.8~2g/cm³)である。

【0018】さらに、セバレータの曲げ強度は、30~200MPa(例えば、30~150MPa)、好ましくは50~200MPa程度であり、セバレータの厚みは、例えば、0.5~3mm、好ましくは0.8~2.5mm程度である。さらに好ましくは燃料電池用セバレータは、未焼成(未炭化および未黒鉛化)であり、少なくとも一種の非炭素質熱可塑性樹脂(バインダー)と導電性粒子とで構成される。

【0019】【非炭素質樹脂】熱可塑性樹脂としては、例えば、ポリオレフィン系樹脂(ポリプロピレン樹脂、

エチレン-プロピレン共重合体など)、ポリエステル系樹脂(ポリアルキレンテレフタレート、ポリアルキレンナフタレート又はこれらのコポリエステル、ポリアリレートなど)、ポリカーボネート樹脂(ビスフェノールA型ポリカーボネート樹脂など)、ポリスチレン系樹脂(スチレンなどのスチレン系単量体の単独又は共重合体など)、アクリル系樹脂(メタクリル酸メチルなどのアクリル系単量体の単独又は共重合体など)、ポリアミド樹脂(ポリアミド6、ポリアミド66、ポリアミド610など)、ポリフェニレンエーテル系樹脂、ポリフェニレンスルフィド系樹脂、ポリエーテルエーテルケトン系樹脂、ポリスルホン系樹脂(ポリスルホン樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂など)などが例示できる。これらの熱可塑性樹脂も単独で又は二種以上組合わせて使用できる。

【0020】なお、固体高分子型燃料電池の作動温度は、通常、80℃程度である。そのため、高温での耐久性の高い樹脂(例えば、加水分解などによる劣化が生じにくいエンジニアリングプラスチックなど)が好ましい。特に、前記熱可塑性樹脂のうち、成形性、耐薬品性、耐久性、機械的強度などの点から、ポリフェニレンスルフィド系樹脂が好ましい。

【0021】ポリフェニレンスルフィド系樹脂は、ポリフェニレンスルフィド骨格を有していればよく、ポリフェニレンスルフィドと同族ポリマー(例えば、ポリフェニレンスルフィドケトンPPSK、ポリフェニレンスルフィドスルホンPPSS、ポリビフェニレンスルフィドPBPSなど)も含まれる。ポリフェニレンスルフィド系樹脂は、部分的な架橋構造を有していてもよく、架橋構造を有していなくてもよい。ポリフェニレンスルフィド系樹脂は、直鎖構造を有する直鎖型(通常、リニア型又はセミリニア型と称する)であってもよく、分岐構造を有する分岐型であってもよいが、通常、直鎖型ポリフェニレンスルフィド系樹脂が好ましい。さらに、ポリフェニレンスルフィド系樹脂は、ベンゼン環に置換基(例えば、 C_{1-4} アルキル基など)を有していてもよい。

【0022】導電性粒子 導電性粒子は、少なくとも粗粒子を含んでおり、粗粒子の平均粒子径(D50%)は、例えば、40~150 μm (例えば、50~125 μm)、好ましくは50~150 μm (例えば、50~125 μm)程度であり、通常、50~120 μm 程度である。このような導電性粗粒子は、プレート又はセバレータにおいて導電骨格を形成し、導電に寄与する実効断面積を増加できるとともに、比表面積が小さいため樹脂量を大きく低減しても、ガス透過性が小さく、一体性及び機械的強度の高いプレート又はセバレータを形成できる。

【0023】このような導電性粗粒子は、種々の導電性粒子、例えば、金属、非金属の粒子から選択できる。好ましい導電性粗粒子は、黒鉛粒子、例えば、天然黒鉛、

人造黒鉛から選択できる。前記黒鉛粒子は、通常、ブタノール置換真比重が2.1以上(例えば、2.1~2.3程度)であり、石油系又は石炭系の針状コークスを素原料とした黒鉛粒子などが例示できる。導電性粗粒子(特に黒鉛粒子)のBET比表面積は、通常、10 m^2/g 以下(例えば、1~5 m^2/g)、好ましくは2~5 m^2/g 程度である。また、JIS K 6221に規定するA法(ジブチルフタレート(DBP)を使用)による吸油量は、例えば、60~75cc/100g程度である。

【0024】導電性粗粒子(黒鉛粗粒子など)の形状は特に制限されないが、通常、非球形であり、無定形粒子である。特に黒鉛粒子などの導電性粗粒子は、通常、扁平で断面形状が無定形の形状を有している。導電性粗粒子(特に黒鉛粗粒子)の粒度分布の均斉度(D80%/D20%)は、例えば、5以下(すなわち1~5程度)の範囲から選択でき、通常、1.5~5、好ましくは2~5、特に2.2~4.8程度である。

【0025】前記導電性粗粒子は、導電性細粒子と組み合わせて使用できる。導電性細粒子は、導電性粗粒子よりも平均粒子径が小さく、導電性粗粒子間の空隙に充填可能であれば、種々の導電性粒子が使用できる。粗粒子間の空隙を細粒子で埋めることにより、導電性を大きく向上できる。

【0026】前記導電性粗粒子の平均粒子径をD1とするとき、導電性微粒子の平均粒子径(D50%)D2は、 $D2 = D1 \times 0.001 \sim D1 \times 0.6$ 程度の範囲から選択でき、通常、 $D1 \times 0.01 \sim D1 \times 0.5$ 、好ましくは $D1 \times 0.02 \sim D1 \times 0.5$ 、特に $D1 \times 0.05 \sim D1 \times 0.5$ 程度である。

【0027】導電性を付与するため、細粒子の平均粒子径(D50%)は、粗粒子の平均粒子径に応じて、例えば、0.1~50 μm 程度の範囲から選択でき、通常、1~50 μm 、好ましくは5~40 μm 、さらに好ましくは5~30 μm (例えば、10~25 μm)程度である。

【0028】導電性細粒子としては、粗粒子と同様、金属粒子、非金属粒子から選択できるが、通常、天然黒鉛、人造黒鉛などの黒鉛粒子から選択できる。細粒子の形状は特に制限されず、例えば、球形、楕円形、方形などの多角形状の他、鱗片又は薄片状などの板状、ロッド状、無定形状などであってもよい。これらの導電性細粒子のうち充填性や成形時の潤滑性を付与するためには、球状粒子(球状黒鉛)および薄片状粒子(薄片状天然黒鉛粒子又は黒鉛粉)から選択された少なくとも一種が好適に使用できる。球状の導電性細粒子は、粗粒子間の空隙に対する充填性が高いので、効率よく導電性を向上できる。また、薄片状粒子は、球状細粒子と同じく粗粒子間の空隙に対する充填性が高く、導電骨格として機能する導電性粗粒子と面接触するので、効率よく導電性を向

上できる。

【0029】球状黒鉛粒子には、メソカーボンマイクロビーズ（以下、単にMCMBという）の黒鉛化品、球状化された天然及び人造黒鉛、フリードコークス、ギルソナイトコークスなどが含まれる。これらの球状黒鉛粒子のうち、MCMBは、高度に結晶が配向し、黒鉛類似の構造を有する球状体（メソフェーズ小球体）である。MCMBの平均粒径は、通常、5～50 μ m、好ましくは10～40 μ m、特に10～25 μ m程度である。MCMBは、コールタール、コールタールピッチ、重質油などの歴青物を300～500℃程度で加熱することにより生成する。このようなMCMBの製造方法は、例えば、特公平1-27968号公報、特開平1-242691号公報などに記載されている。MCMBの黒鉛化品とは、通常の方法でMCMBを黒鉛化したものである。

【0030】薄片状天然黒鉛粒子（又は薄片状天然黒鉛粉）は、高結晶性天然黒鉛を公知の方法で（例えば硫酸を用いて）膨張処理し、ジェットミルなどにより粉碎した粉粒体である。膨張処理によって黒鉛結晶の積層構造が層間で剥離した生成物を粉碎することにより、非常に平面的な黒鉛粉末（鱗片又は薄片状粉末）が得られる。このような粉末は加圧によって容易に圧縮可能であり、充填性を改善することができる。薄片状天然黒鉛粒子の平均粒子径は、粉碎操作により任意に調整できる。

【0031】導電性粗粒子と導電性細粒子（特に黒鉛粒子）との組み合わせにより、成形時に黒鉛粒子の高密度充填が可能となり、プレートやセバレータに高い導電性を有効に付与できる。更に、自己潤滑性の高い黒鉛細粒子の添加により成形時の内部応力が緩和され、応力ひずみが残存しにくくなり、プレートやセバレータに反りや変形が生じるのを防止できる。

【0032】導電性粗粒子と導電性細粒子との割合は、高い導電性を付与できる範囲、例えば、前者／後者（重量比）＝100／0～40／60、好ましくは100／0～50／50（例えば、100／0～60／40）程度である。

【0033】なお、導電性粒子と非炭素質樹脂との総量を基準にして、前記導電性粗粒子の含有量は、通常、50～95重量％（好ましくは55～90重量％、特に60～90重量％）、導電性細粒子の含有量は、0～40％（好ましくは0～35重量％）程度である。

【0034】前記導電性粒子が少なくとも粗粒子を含むため、導電性粒子の比表面積や吸油量を低減できる。そのため、非炭素質樹脂の含有量が少なくても、一体性、機械的強度の高いプレート（セバレータなど）を得ることができるとともに、炭化又は黒鉛化工程を経ることなく、高い導電性及び熱伝導性のプレート（セバレータなど）を得ることができる。

【0035】熱可塑性樹脂と導電性粒子との割合は、導電性、機械的強度や熱伝導性などを損なわない範囲、例

えば、前者／後者＝5／95～50／50（重量比）程度の範囲から選択でき、通常、10／90～50／50（重量比）、好ましくは10／90～40／60（重量比）、さらに好ましくは10／90～35／65（重量比）、特に10／80～30／70（重量比）程度である。導電性粒子の含有量が50重量％未満であると、導電性及び熱伝導性が低下し、95重量％を越えると曲げ強度が低下し、ガス透過率も大きくなる。特に、非炭素質樹脂の含有量は、通常、導電性粒子および非炭素質樹脂の総量に対して25重量％以下（好ましくは5～25重量％程度）である。より具体的には、前記非炭素質樹脂と導電性粒子とを、前者／後者＝5／95～25／75（重量比）、好ましくは10／90～20／80（重量比）程度の割合で用いると、導電性、機械的強度や熱伝導性などのプレート（セバレータ）の物性を向上できる。

【0036】上記組成物（樹脂複合材料）は、さらに炭素繊維を含んでもよい。炭素繊維の種類は制限されず、石油系又は石炭系のピッチ系炭素繊維、PAN（ポリアクリロニトリル）系炭素繊維、レーヨン系炭素繊維、フェノール樹脂系炭素繊維などが使用できる。炭素繊維の平均繊維径は、例えば、0.5～50 μ m、好ましくは1～30 μ m、さらに好ましくは5～20 μ mの範囲から選択できる。炭素繊維の平均繊維長は、適当に選択でき、例えば、10 μ m～5mm、好ましくは20 μ m～3mm程度である。炭素繊維の使用量は、セバレータを構成する複合材全体の1～10重量％程度の範囲から選択できる。炭素繊維の含有量が10重量％を超えると気密性が低下し、ガス透過率が大きくなる。

【0037】さらに、非炭素質樹脂の導電性を改善するため、必要に応じ導電性カーボンブラック（ファーンズブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラックなど）、コロイダル黒鉛などの導電性微粒子を含有させてもよい。

【0038】さらには、前記成分で構成された組成物（樹脂複合材料）には、必要に応じて、カップリング剤、離型剤、滑剤、可塑剤、硬化剤、硬化助剤、安定剤などを適宜配合してもよい。

【0039】このようなプレート（セバレータ）は、合成樹脂に対する慣用の成形法、例えば、射出成形又は圧縮成形により製造できる。射出成形では、前記樹脂、導電性粒子（黒鉛粒子など）、および必要により炭素繊維で構成された複合材成分（樹脂組成物）を溶融混練し（必要によりベレットを調製して溶融混練し）、所定の金型に射出成形することにより平板状プレート（平板状セバレータ）を製造できる。圧縮成形では、例えば、圧力2～200MPa（例えば、10～100MPa）、温度100～300℃程度で、前記複合材成分（樹脂組成物）を金型内で加熱して加圧成形することにより平板状プレート（平板状セバレータ）を製造できる。

10

20

30

40

50

【0040】さらに、プレート（セバレータ）は、スタンピング成形法、例えば、樹脂組成物（複合材）を、慣用の方法でシート成形し、このシートをスタンピング法により成形することにより製造してもよい。シート成形においては、熱可塑性樹脂中に導電性粒子を均一に分散できる種々の方法、例えば、樹脂組成物を加熱混練してシート状に押し出す押し出し成形法、熱ロールにより圧延した後、冷却してシートを作製するカレンダー加工法、ロールプレス法などが利用できる。なお、シート成形においては、組織が緻密な導電性シート又は燃料電池用セバレータを得るため、気孔率20%以下（特に10%以下）に加熱加圧するのが有利である。成形により得られる複合シートの厚みは、例えば、1~10mm、好ましくは1~5mm（例えば、1~4mm）程度である。

【0041】複合シート（スタンプブルシート）のスタンピング成形は、例えば、必要により所定寸法に切断した前記シート（ブランク）を、加熱又は予熱手段（加熱炉や赤外線加熱など）により加熱軟化させ、前記シートの固化温度よりも低い温度に加熱した型を用いて冷却圧縮成形することにより行うことができる。前記スタンピング成形は、熱可塑性樹脂の種類や含有量、複合シートの特性に応じて成形条件を選択でき、例えば、熱可塑性樹脂の融点又は軟化点（熔融温度） $T^{\circ}\text{C}$ 以上の温度（例えば、 $T^{\circ}\text{C} \sim (T+80)^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $T^{\circ}\text{C} \sim (T+50)^{\circ}\text{C}$ 程度）で、所定時間（例えば、約3~10分間）シートを予熱し、金型温度が熱可塑性樹脂の融点又は軟化点 T よりも低い温度（例えば、 $(T-30)^{\circ}\text{C} \sim (T-170)^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $(T-50)^{\circ}\text{C} \sim (T-150)^{\circ}\text{C}$ 程度）の金型を用い、圧力10~200MPa（好ましくは30~200MPa、さらに好ましくは50~150MPa）程度で加圧成形することにより行うことができる。

【0042】より具体的には、熱可塑性樹脂として熔融温度 $T=250 \sim 290^{\circ}\text{C}$ のポリフェニレンスルフィド系樹脂を用いる場合、例えば、温度 $250 \sim 370^{\circ}\text{C}$ （好ましくは $280 \sim 350^{\circ}\text{C}$ ）程度で加熱し、温度 $100 \sim 250^{\circ}\text{C}$ （好ましくは $120 \sim 230^{\circ}\text{C}$ ）程度の金型内で圧力10~200MPa（好ましくは30~200MPa、さらに好ましくは50~150MPa）程度で加圧成形することにより行うことができる。

【0043】金型は、セバレータの表面形態に応じて選択でき、平滑面又平坦面を有する金型を用いて、平滑面を有する平板状セバレータを成形してもよく、凹凸部を有する金型（特に連続した凸部（突条）又は溝を有する溝付き金型）を用いることにより凹凸部を有するセバレータ（特に溝付きセバレータ）を成形してもよい。

【0044】このようなスタンピング成型法を利用すると、樹脂組成物中の樹脂含有量が少なくても均質なスタンプブルシートを容易に調製できると共に、スタンプブルシートを圧縮成型することによりセバレータ又はプレ

ートを得ることができ、成形サイクルを短縮して高い生産性でセバレータを製造できる。特に、炭化又は黒鉛化工程及び切削工程を経ることなく、溝付きセバレータ又はプレートの高い精度で得ることができる。

【0045】本発明の方法では、炭化又は黒鉛化工程及び切削工程を経ることなく、炭化温度以下での成形・賦型工程のみで経済的にセバレータを製造できる。更に成形時の金型として、連続した凸部（突条）又は溝を形成した金型（射出成形や圧縮成形法では、キャビティ側及びコア側のうち少なくとも一方（特にコア側）に連続した凸部（突条）又は溝を形成した金型）を用いることにより、溝付きセバレータを低コストでありながら高い精度で得ることができる。

【0046】本発明のセバレータは、燃料電池、特に、固体高分子膜を電解質膜とする固体高分子型燃料電池用セバレータとして有用である。

【0047】

【発明の効果】本発明のセバレータは、炭化・黒鉛化工程及び切削工程を経ることなく、ガス不透過性、電気導電性、熱伝導性、機械強度、耐酸性などの諸特性に優れている。本発明の方法では、炭化・黒鉛化工程および切削工程を経ることなく、成形・賦型工程により、高い導電性、熱伝導性などの特性に加えて、寸法精度の高い溝（ガス流路）を形成できる。そのため、本発明は、燃料電池用セバレータ（特に固体高分子型燃料電池用セバレータ）に有効に適用できる。

【0048】

【実施例】以下に、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。なお、実施例及び比較例において、下記の材料を用いた。

【0049】（1）黒鉛粗粒子

人造黒鉛として、針状コークスを素原料とし、温度 2800°C で黒鉛化を施した後、粉碎分級することにより、下記の高純度人造黒鉛粉を得た。

【0050】（1a）平均粒径（D50%） $110 \mu\text{m}$ の黒鉛粗粒子は、 $D20\%=73 \mu\text{m}$ 、 $D80\%=180 \mu\text{m}$ であり、均斉度 $D80\%/D20\%=2.5$ であり、BET比表面積は $2 \text{ m}^2/\text{g}$ 、ジブチルフタレート（DBP）を用いた吸油量 $65 \text{ cc}/100 \text{ g}$ であった。この黒鉛粗粒子のJIS-R-7222によるブタノール置換真比重は2.24であった。

【0051】（1b）平均粒径（D50%） $50 \mu\text{m}$ の黒鉛粗粒子は、 $D20\%=20 \mu\text{m}$ 、 $D80\%=90 \mu\text{m}$ であり、均斉度 $D80\%/D20\%=4.5$ であり、BET比表面積は $5 \text{ m}^2/\text{g}$ 、ジブチルフタレート（DBP）を用いた吸油量 $70 \text{ cc}/100 \text{ g}$ であった。この黒鉛粗粒子のJIS-R-7222によるブタノール置換真比重は2.24であった。

【0052】（2）黒鉛細粒子

(2a) 上記黒鉛粗粒子と同様に、平均粒径(D50%)が $25\mu\text{m}$ の黒鉛細粒子を得た。この黒鉛細粒子は、 $D20\%=10\mu\text{m}$ 、 $D80\%=42\mu\text{m}$ であり、均斉度 $D80\%/D20\%=4.2$ であり、BET比表面積は $8\text{m}^2/\text{g}$ 、ジブチルフタレート(DBP)を用いた吸油量 $80\text{cc}/100\text{g}$ であった。この黒鉛粗粒のJIS-R-7222によるブタノール置換真比重は2.24であった。

【0053】(2b)MCMBの黒鉛化品(大阪ガス(株)製、「MCMB」：平均粒径 $20\mu\text{m}$)

(2c)薄片状天然黒鉛粒子((株)エスイーシー製、「SNE-10G」：平均粒径 $10\mu\text{m}$)

(3) 樹脂

(3a)ポリフェニレンスルフィド系樹脂PPS((株)トーブレン製：「T-1」、「LC-5G」、「T-4」)

(3b)ポリフェニレンエーテル系樹脂(三菱エンジニアリングプラスチック(株)製、「ユビエースNX-700N」)

(3c)不飽和ポリエステル樹脂(昭和高分子(株)製、「リゴラック」)

(4)ピッチ系炭素繊維((株)ドナック製「ドナカーボS」、平均繊維径 $13\mu\text{m}$ 、平均繊維長 3mm)

(5)導電性カーボンブラック(三菱化学(株)製、導電性カーボンブラック、「#3050」：特殊ファーネ

スブラック、単位粒子径 $0.04\mu\text{m}$ 、DBP吸油量 $175\text{cc}/100\text{g}$)

比較例1~4

黒鉛細粒子として、人造黒鉛 $25\mu\text{m}$ (2a)、黒鉛化MCMB $20\mu\text{m}$ 品(2b)、粉末状ポリフェニレンスルフィド系樹脂(3a)、不飽和ポリエステル樹脂(3c)、導電性カーボンブラック(5)とを表1に示す割合でミキサーを用い10分間乾式混合した。この粉末混合物を金型に投入し、成形圧力 5MPa 、 $320^\circ\text{C}\times 20$ 分間の条件で成形した。

【0054】実施例1~8

黒鉛粗粒子として、人造黒鉛粗粒子 $110\mu\text{m}$ (1a)、人造黒鉛粒子 $50\mu\text{m}$ (1b)、黒鉛細粒子として、人造黒鉛 $25\mu\text{m}$ (2a)、黒鉛化MCMB $20\mu\text{m}$ 品(2b)、薄片状天然黒鉛SNE-10G(2c)、粉末状ポリフェニレンスルフィド系樹脂(3a)、導電性カーボンブラック(5)とを表1に示す割合でミキサーを用い10分間乾式混合した。この粉末混合物を金型に投入し、成形圧力 5MPa 、 $320^\circ\text{C}\times 20$ 分間の条件でプレス成形した。

【0055】結果を表1に示す。なお、実施例及び比較例において、種々物性の測定は常法に基づいて行った。表面状態は、熟練者が目視により判定した。

【0056】

【表1】

10

20

表1

	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8
ポリフェニレンスルフィド系樹脂	T-1 100	T-1 100	T-1 100		T-1 100	T-1 100	T-1 100	T-1 100	T-1 100	T-1 100	LC-5G 100	T-4 100
不飽和ポリエステル系樹脂				100								
人造黒鉛粗粒子 (D50 μ =110 μ m)					420	600		480	420	210	420	420
人造黒鉛細粒子 (D50 μ =50 μ m)							420					
人造黒鉛粗粒子 (D50 μ =25 μ m)			600	100					180	90		180
MCMB黒鉛化品 (D50 μ =20 μ m)	600	500			180		180				180	
天然黒鉛3NE-10G (D50 μ =10 μ m)								120				
導電性カーボンブラック		50							50			
厚み (mm)	2.1	1.8	1.9	1.6	1.3	1.9	1.8	1.7	2.2	2.0	2.0	1.9
厚みの厚み (mm)	1.3	1.3	1.4	1.1	0.6	1.0	0.9	0.9	1.3	1.1	1.2	1.2
密度 (g/cm ³)	1.82	1.75	1.78	1.76	1.85	1.80	1.90	1.86	1.83	1.81	1.86	1.84
厚み方向体積抵抗率 (Ω cm)	0.052	0.049	0.059	0.328	0.010	0.010	0.018	0.007	0.009	0.015	0.010	0.009
曲げ強度 (MPa)	86	63	72	16	88	75	87	71	77	90	92	78
厚み方向熱伝導率 (W/mK)	6	7	6	3	42	45	40	50	37	25	34	39
表面状態	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好

【0057】表1から明らかなように、比較例では、良好な成形体を得られたものの、厚み方向の固有抵抗は0.04 Ω cm以上であり目的とする低抵抗の成形体は得られなかった。これに対して、実施例では、成形体の表面状態は良好であり、また、厚み方向の固有抵抗も0.01~0.02 Ω cmという高い導電性を示した。

【0058】実施例9

粉末状ポリフェニレンスルフィド系樹脂(3a)「T-1」100重量部と、導電性カーボンブラック(5)100重量部とを予めミキサーを用い10分間乾式混合した。更に、人造黒鉛粗粒子110 μ m品(1a)を480重量部、黒鉛細粒子として黒鉛化MCMB20 μ m品(2b)を120重量部加え、ミキサーを用い10分間乾式混合した。この粉末混合物を金型に投入し、成形圧力5MPa、320 $^{\circ}$ C \times 20分間の条件でプレス成形した。その結

果、得られた成形板の見掛け密度は1.80g/cm³、厚み方向の固有抵抗は0.020 Ω cmであった。

【0059】実施例10

- 40 人造黒鉛粗粒子110 μ m品(1a)を480重量部、黒鉛細粒子として黒鉛化MCMB20 μ m品(2b)を120重量部、炭素繊維(4)を10重量部、粉末状ポリフェニレンスルフィド系樹脂(3a)「T-1」を100重量部の割合で秤り取り、ミキサーを用い10分間乾式混合した。この粉末混合物を金型に投入し、成形圧力5MPa、320 $^{\circ}$ C \times 20分間の条件でプレス成形した。その結果、得られた成形板の見掛け密度は1.81g/cm³、厚み方向の固有抵抗は0.015 Ω cmであった。

【0060】実施例11

- 50 ポリフェニレンスルフィド系樹脂(3a)「T-1」を1

00重量部、人造黒鉛粗粒子110 μ m品(1a)を400重量部、黒鉛細粒子として黒鉛化MCMB20 μ m品(2b)を100重量部加え、ミキサーを用い10分間乾式混合した。この粉末混合物を押し成形機に供給し、ペレットを調製した。調製したペレットを用い、射出成形機により平板を射出成形した。その結果、得られた成形板の見掛け密度は1.90g/cm³、厚み方向の固有抵抗は0.012 Ω cmであった。

*

*【0061】実施例12

ポリフェニレンスルフィド系樹脂(3a)「T-1」100重量部に代えて、ポリフェニレンエーテル系樹脂(3b)100重量部を用いる以外、実施例11と同様にしてペレットを調製すると共に、射出成形機により平板を射出成形した。その結果、得られた成形板の見掛け密度は1.90g/cm³、厚み方向の固有抵抗は0.014 Ω cmであった。

フロントページの続き

(72)発明者 田尻 博幸
大阪市中央区平野町四丁目1番2号 大阪
瓦斯株式会社内
(72)発明者 中川 喜照
大阪市中央区平野町四丁目1番2号 大阪
瓦斯株式会社内

Fターム(参考) 4G046 EA03 EA05 EC01 EC02 EC05
EC06
4J002 BB121 BB151 BC031 BG061
CF051 CF081 CG001 CH071
CH091 CL011 CL031 CN011
CN031 DA018 DA026 DA027
FA016 FA017 FA048 FA086
FA087 GQ00
5G301 CD10 DA19 DA20 DA60
SH026 AA06 BB00 CX02 EE06 EE18
HH01 HH05